

4. E 4387-04

## HIGH PERFORMANCE HIGH POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

Patent number: JP6295729  
Publication date: 1994-10-21  
Inventor: OKUYAMA KAZUO; others: 01  
Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD  
Classification:  
- international: H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/10  
- european:  
Application number: JP19940013550 19940207  
Priority number(s):

## Abstract of JP6295729

PURPOSE: To provide a fuel cell having excellent output characteristics by mixing a catalyst carrying conductive material, a water repellent agent and a proton conductive material together, and forming a catalyst layer of obtained mixture.

CONSTITUTION: A catalyst layer is formed by mixing a catalyst carrying conductive material, a water repellent agent and a proton conductive material together at a specific rate, and in the result the proton conductive material exists through all the area containing the thickness direction of the catalyst layer. As for weight % of the three parties of the catalyst carrying conductive material, the water repellent agent and the proton conductive material in the catalyst layer, the conductive material is 0.400-0.995, and the water repellent agent is 0-0.550, and the proton conductive material is 0.005-0.080. When this specific mixing rate is not satisfied, an expected effect cannot be attained.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295729

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 M 4/86  
4/88  
8/02  
8/10

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B  
C  
E 8821-4K  
8821-4K

審査請求 未請求 発明の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-13550

(22)出願日 平成6年(1994)2月7日

(31)優先権主張番号 特願平5-21297

(32)優先日 平5(1993)2月9日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 奥山 和雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 良雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

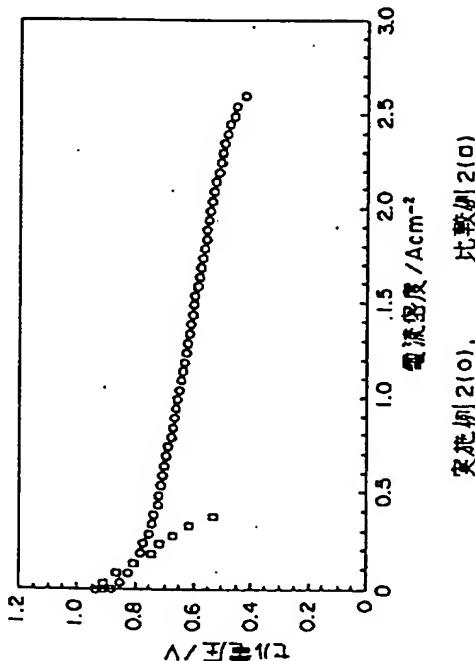
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 高性能な高分子電解質型燃料電池

## (57)【要約】

【構成】 電解質であるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、該触媒層が少なくとも触媒担持導電材と撥水剤とプロトン導伝材とを特定の割合で混合し、その後成形した高性能な高分子電解質型燃料電池である。

【効果】 燃料電池の出力性能が大きく向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質であるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、該触媒層が少なくとも触媒担持導電材と撥水剤とプロトン導伝材とを混合し、その後成形することにより該触媒層の厚さ方向を含む全領域にプロトン導伝材が存在することを特徴とし、かつ該触媒層内で、触媒を担持している導電材と撥水剤とプロトン導伝材の三者の重量分率が、導電材0.400～0.995、撥水剤0～0.550、プロトン導伝材0.005～0.080であることを特徴とする高性能な高分子電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCと称する。）に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 低公害性と高効率性という特徴により、燃料電池が注目されている。燃料電池は水素やメタノール等の燃料を酸素又は空気を用いて電気化学的に酸化し、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。用いる電解質の種類により酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型等に分類される。この中で、低温作動性と高出力密度という特徴から、近年特にPEFCが注目されてきた。

【0003】 図2を用いてPEFCの基本構造について説明する。図2に示すように電池本体は固体高分子電解質膜の両側にガス拡散電極が接合されることにより構成されている。ガス拡散電極には触媒が担持されており、電池反応は固体高分子電解質膜とガス拡散電極の接合界面にて生じる。例えば、ガス拡散電極2に水素ガスを流すと膜との接合界面で、 $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ の反応が生じる。H<sup>+</sup>は固体高分子電解質膜3を通って対極のガス拡散電極1に移動する。このガス拡散電極1に酸素ガスを流すと、 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の反応が膜と電極の界面で生じ、水が生成すると同時に電極エネルギーが得られる。

【0004】 上述のように、電解質膜を介して該膜とガス拡散電極の界面で、かつ触媒の存在する所で電気化学反応が生じることから、界面の広さが出力性能に直接影響を与えることになるが、界面を広げるためにプロトン導伝材を溶媒に溶かして電極表面に塗布してからイオン交換膜と接合したり、電極構成カーボンに粉状の固体高分子電解質を予め混合した後に電極作成する（特開昭6

Y—(CE) .—(CFR) .—(CFR) .—O—

—[CF(CEX) —CE—O] .—CF=CE ..... (1)

（式中、Yは—SGF、—SGNH、—COO H、—CN、—COF、COOR（Rは炭素数1～10のアルキル基）、—PGH<sub>a</sub>、—PGH<sub>b</sub>であり、aは0～6、bは0～6の整数、cは0または1である。

1—67787号公報、特開昭61—67788号公報）工夫がされている。これらの電極とイオン交換膜の接合は加熱しながら圧力をかけて行われる。

【0005】 しかしながらその出力性能が不十分であり、さらなる向上が切望されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は出力性能に優れた燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ガス拡散電極の触媒層の構造に関して鋭意検討した結果、少なくとも比表面積の大きな親水性の導電材に触媒を担持した触媒担持導電材と疎水性の撥水剤と親水性基を有するプロトン導伝材の溶液を混合し、得られた混合物から触媒層を作製することにより電池出力が増加することを見出し、本発明に至った。

【0008】 即ち、本発明は、電解質であるイオン交換膜と、触媒層を有するガス拡散電極とを接合した燃料電池において、該触媒層が少なくとも触媒担持導電材と撥水剤とプロトン導伝材とを混合し、その後成形することにより該触媒層の厚さ方向を含む全領域にプロトン導伝材が存在することを特徴とし、かつ該触媒層内で、触媒を担持している導電材と撥水剤とプロトン導伝材の三者の重量分率が、導電材0.400～0.995、撥水剤0～0.550、プロトン導伝材0.005～0.080であることを特徴とする高性能な高分子電解質型燃料電池である。

【0009】 本発明において電解質として用いるイオン交換膜は含フッ素高分子を骨格として少なくともスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、及びリン酸基のうちから1種を有するものが好ましい。しかし、ポリエチレン等のポリオレフィン膜にスルホン酸基やカルボン酸基を有する単量体をグラフト重合反応等で導入した膜も使用可能である。

【0010】 含フッ素高分子膜としては、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロモノクロロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、1,1-ジフルオロ-2,2-ジクロロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロピレン、オクタフルオロイソブチレン、エチレン、塩化ビニル、及びアルキルビニルエステル等の第一群のモノマーと、下記一般式（1）。

り、但し  $a+b+c$  は0に等しくはならない。Xはn>1のときC1、Br、Fまたはそれらの混合物であり、nは0～6である。RおよびR'は独立にF、C1、1～約10個の炭素原子を有するペルフルオロアル

キル基及び1～10個の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基からなる群から選択される。)で表される第二群のモノマーとから第二群モノマーを必須として選ばれた2種以上、通常は2乃至3種の共重合体である。

【0011】プロトン導伝材はプロトンを導伝する材料であればよく、好ましくは少なくとも、-SO<sub>3</sub>H、-COOH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>及び-PO<sub>2</sub>Hのうちから1種を有する含フッ素炭化水素である。例えば前記第一群のモノマーと前記第二群のモノマーから選ばれた第二群モノマーを必須とする2種あるいは3種以上のモノマーの共重合体、前記第二群のモノマーの1種以上の重合体、前記第二群のモノマーなどである。

【0012】重合体はモノマー2分子以上結合しておれば良く、好ましくはその分子量が5000以上である。分子量が大きい方が触媒層の導伝材への絡まりが良好となり耐久性の点でより好ましい。重合体と低分子量化合物を混合して用いることが好ましく、さらに混合することで官能基の量(1g当たりの官能基の当量数)を多くすることが可能となる。

【0013】プロトン導伝材は、例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール類、N、N'-ジメチルアセドアミド、N、N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、および上記溶媒群から選ばれた2種類以上の混合物、さらには上記溶媒群と水との混合物などの水溶液媒体に溶解して用いることができる。特にエタノールと水の混合物やプロパンノールと水の混合物が好ましい。

【0014】触媒金属としては、水素の酸化反応あるいは酸素の還元反応に触媒作用を有するものであればよく、例えば、鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タンクステン、ルテニウム、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、又はそれらの合金から選択することができる。触媒粒径は10～300Åが良く、好ましくは15～100Åである。10Å未満のものは現実的に作成が困難であり、一方300Åより大きいと触媒性能が低下する。触媒担持量は、電極成形後において0.01～10mg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.1～0.5mg/cm<sup>2</sup>未満では性能が低下し、一方10mg/cm<sup>2</sup>より大では触媒によるコストが大きくなる。

【0015】本発明に用いる触媒担持導電材は触媒層に混合する前に、予め触媒を担持させてから撥水剤やプロトン導伝材などと混合するものである。触媒層を構成する導電材は電子導電性物質であればよく、例えば各種金属、炭素材料などがある。炭素材料などとして、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛、カーボンファイバー等があり、単独あるいは混合して使用できる。触媒担持用炭素材料としてはより親水性を示し、ブ

ロトン導伝材の官能基となじみの良いものが好ましく、比表面積が10～3000m<sup>2</sup>/gのものである。他方、触媒を担持しない、より疎水性の炭素材料を共存させてもよく、この場合に使われる炭素材料の比表面積0.1m<sup>2</sup>/g～10m<sup>2</sup>/g未満である。

【0016】撥水剤は、電極反応で生成した水分あるいは反応ガスを加湿している水分を除去し、反応ガスを反応点に供給するための通路を作るものである。従って、水との接触角が90°より大きい物が好ましく、特に含フッ素化合物が好ましい。具体的な例としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などがある。

【0017】また接着材を共存させてもよい。接着材は電極触媒層の構成物質を保持するものであり、各種脂指が用いられる。前記撥水剤と兼用で用いることもできる。テフロン系化合物で融点が400℃以下の物が好ましく、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などがある。

【0018】触媒層内で、触媒を担持している導電材と撥水剤とプロトン導伝材の三者の混合における重量分率は、導電材が0.400～0.995、撥水剤が0.000～0.550、プロトン導伝材が0.005～0.080である。このときの導電材の重量分率は担持された触媒を除いて算出したものである。触媒を担持している炭素材料としてカーボン材、撥水剤としてのポリテトラフルオロエチレン、プロトン導伝材としてのパーフルオロカーボンスルホン酸、A c i p l e x (旭化成工業製 登録商標) からなる組成における本発明の領域を図8に示した。プロトン導伝材は触媒層内の反応点を増加させるのに不可欠であり、従ってその重量分率が0.005より少ないと反応点増加効果が少なくて性能の向上に寄与しなくなる。一方、プロトン導伝材の重量分率が0.080より多くなると、その親水性の影響が大きくなり、加湿水分または生成水がスムーズにセル系外に除去できなくなり、これにより反応ガスが反応点に供給されなくなるため出力性能の低下が著しくなる。触媒を担持している炭素材料は、電子導電性が重要な役割である。従って、その重量分率が0.400より少なくて出力性能の低下が著しいのは、炭素材料同志の接触点が少なくなり導電性が低下するためと推定される。撥水剤として用いたポリテトラフルオロエチレンは、加湿水分及び生成水分の除去作用があるが、重量分率が0.550より多くなると、炭素材料の導電性を低下させるためか、出力性能の低下をまねくことが明らかになつた。

【0019】次に本発明の燃料電池の作製方法について説明する。所定量の水と、触媒担持導電材としての触媒担持炭素材料、プロトン導伝材、撥水剤を混合し均一分散状態とする。これを必要な形状に成形したり、直接電解質膜に塗布したりして触媒層を形成する。触媒を担持していない導電材を同時に加えてもよい。また、均一混合物を乾燥し、溶剤を加えてペースト状として成形してもよい。

【0020】親水性官能基を有するプロトン導伝材は一連の混合操作中に、より親水性である触媒担持炭素材料の周囲に集まり、触媒担持炭素材料自体も集合した状態となり、一方、より疎水性である撥水剤が集まると推定される。これによりミクロに親水性部分と疎水性部分が分離した状態が作られ、親水性部分は主にプロトン及び加湿用水、生成水が、また疎水性部分は主に反応ガスが移動する有効な通路となる。このように、粉体状態で触媒層の構成材を全て混合することにより、従来の知見にない効果が発現される。

【0021】本発明において、プロトン導伝材は触媒層の厚さ方向を含む全領域に存在している。これは触媒層の表面側だけでなく、全領域に均一に分布していることを示すもので、均一とは、次の測定方法において、プロトン導伝材量の平均値の±15%以内に入るものである。プロトン導伝材の存在量は官能基にB<sub>a</sub>を吸着させ、そのB<sub>a</sub>を電子線プローブアナリシス法により測定する。まず、電極触媒層を0.1mol/リットル濃度の塩化バリウム水溶液中に10時間室温で保存し、その後過剰の純水にて液更新しながら洗浄する。乾燥することによりプロトン導伝材の官能基にバリウムが吸着した触媒層が得られる。これをエボキシ樹脂に包埋し、ミクロトームを用いて触媒層断面を切削し測定面を得る。この試量にカーボン蒸着を施し、測定試料とする。電子線プローブマイクロアナライザー J C X A-733(日本電子株式会社製)を用い、加速電圧15kV、試料電流0.5μA、分析線B<sub>a</sub> L<sub>α</sub>線、分光結晶ペンタエリスリトールの条件にて測定を行った。

【0022】後述の実施例2と比較例1の触媒層の測定結果を例として図9に示した。実施例2の触媒層の厚さは約120μmである。最大カウント数が330cp s、最小カウント数が280cp sで平均カウント数305cp sであった。一方、比較例1の触媒層の厚さは約200μmであり、主に表面にプロトン導伝材が存在していることがわかる。

【0023】ガス拡散電極はこの触媒層を必須要素とし、例えば他の導電材等との積層体としてもよい。例えば好ましくは、カーボンファイバーを用いたクロスの複合物として用いてもよい。膜とガス拡散電極の接合は加温、加圧できる装置を用いて実施される。特定の装置ではなく、一般的に例えばホットプレス機、ロールプレス機等が用いられる。プレス温度は使用した電解質膜のガラ

ス転位温度以上であればよく、好ましくは120~180°Cである。プレス圧力は使用するガス拡散電極の固さに依存し、約5~200kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは20~100kg/cm<sup>2</sup>である。5kg/cm<sup>2</sup>より小さい圧力では膜と電極の接着は不十分になり、一方200kg/cm<sup>2</sup>より大きい圧力では電極空孔の減少が大きくなる。

【0024】ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサーを入れると効果が大きい。また、水の共存下で電解質膜を湿潤させた状態でホットプレスするのもよい。必要であれば接合時に新たに触媒層の片面あるいはイオン交換膜の面あるいは両者にプロトン導伝材を塗布してから、塗布した面で接合してもよい。これにより、膜と電極の間の接触がより良好になるため燃料電池性能が向上する。

【0025】反応ガスとしては、メタノール、天然ガス、ナフサ等を解質した水素主体のガスあるいは水素そのものを燃料として、また、空気あるいは酸素そのものを酸化剤として用いる。両ガスは必要に応じて、水の添加や水中へのガスの吹き込み等の方法を用いて加湿してやる。以下、実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0026】

【実施例】

【0027】

【実施例1】東海ブラック#5500〔東海カーボン(株)製商標〕36gと、塩化白金酸〔和光純薬(株)製特級〕とエタノール〔和光純薬(株)製特級〕から調整した10重量%溶液321mlとをよく混合し、その後乾燥した。この混合粉末を水素雰囲気下、150°Cにて処理した。重量測定より、東海ブラック1g当たり336mgの白金が担持された。

【0028】この白金担持東海ブラック48g、トリトンX-100〔和光純薬(株)製商標〕2.5g、蒸留水700g、ポリフロンD-2〔ダイキン(株)製登録商標〕26g、および5重量%のナフィオン溶液〔アルドリッヂ社製商標〕72.6gを加えて30分間攪拌混合した。各成分の重量分率はカーボン0.651、撥水剤0.283、プロトン導伝材0.066である。この混合物を熱風乾燥器中100°Cにて乾燥した。得られた粉末をミルにて細粉し、その中から5g秤量した。窒素雰囲気下でこれにソルベントナフサ〔キシダ化学(株)製〕32ml加え、混合後、サス304板上にて成膜した。この膜を減圧乾燥した後、窒素中250°Cで1時間処理した。得られた触媒層の厚さは200μmであり、この触媒層から10cm<sup>2</sup>を切り出し重量を測定したところ0.222gであった。触媒担持量は4mg/cm<sup>2</sup>であった。この触媒層を電極として用いた。

【0029】この電極2枚と厚み100μmのA ciplex膜〔旭化成工業(株)製登録商標〕交換容量

1.  $0.0 \mu\text{m}$ との接合を  $140^\circ\text{C}$ 、90秒間ホットプレスにて行い、本発明の燃料電池を作製した。

【0030】

【比較例1】東海ブラック #5500 [東海カーボン(株) 製商標] 3.6 g、トリトンX-100 [和光純薬(株) 製商標] 2.5 gを水700 gに加え、室温で30分間攪拌混合した。次にこの混合物にポリフロンD-2 [ディキン(株) 製商標] 2.6 g添加し30分間攪拌混合した。この混合物を熱風乾燥器中  $100^\circ\text{C}$ 、2日間乾燥した。得られた粉末をミルにて細粉し、この中から 5 g 秤量した。これにソルベントナフサ [キシダ化学(株) 製] 3.2 m<sup>1</sup> 加え、混合後、サス304板上にて成膜した。この膜を熱風乾燥器中  $250^\circ\text{C}$ 、1時間、更に  $350^\circ\text{C}$ 、5分間焼成した。得られた膜に塩化白金酸 [和光純薬(株) 製特級] とエタノール [和光純薬(株) 製特級] から調製した 10重量%溶液を含浸させた後乾燥し、更に水素雰囲気下、 $150^\circ\text{C}$ にて還元反応を行った。白金担持量は  $4 \text{ mg/cm}^2$  であった。この触媒層から  $10 \text{ cm}^2$  を切り出し重量を計ったところ  $208 \text{ g}$  であった。この触媒層に 5重量%のナフイオン溶液 [アルドリッヂ社製] を  $0.24 \text{ g}$  含浸させ、乾燥して電極を作製した。重量を測定したところ  $0.211 \text{ g}$  であった。この電極を用い実施例1と同じく Aciplex 膜との接合を行った。

【0031】このようにして作成した燃料電池を図3に示した単セル評価装置にてその出力性能を評価した。酸素ガスと水素ガスを用い、ガス流量は H<sub>2</sub>:  $100 \text{ ml/min}$ 、O<sub>2</sub>:  $50 \text{ ml/min}$ 、セル温度  $55^\circ\text{C}$ 、加湿温度  $70^\circ\text{C}$ 、常圧の条件下で実施した。その結果を図1に示した。

【0032】

【実施例2】純水 2 g に白金 20重量%担持カーボンブラック (米国 E-TEK 社製) 1.20 g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 1.11 g、ペーフルオロカーボンスルホン酸である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量  $1.19 \text{ meg/g}$  の 5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液 2 g を加え、マグネティックスター (三田村理研株式会社製) にて室温 2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン 0.566、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン 0.377、プロトン導伝材 0.057 である。

【0033】ポリテトラフルオロエチレンシートであるナフロン (ニチアス株式会社製 登録商標) 厚さ  $0.05 \text{ mm}$  で  $10 \text{ cm}^2$  の面積に切り出し、この上面に、前述のペースト状物を塗布し、 $100 \mu\text{m}$  厚さに成膜した。このペースト状物の成膜 2 枚で、厚さ  $50 \mu\text{m}$  交換容量  $1.00 \text{ meg/g}$  のペーフルオロカーボンスルホン酸膜である Aciplex をはさみ、卓上プレス器 (テスター産業株式会社製) を用いて、 $80 \text{ kg/cm}^2$

、  $140^\circ\text{C}$  にて 90秒間プレスした。その後、得られた接合体からナフロンを取り除いた。

【0034】

【実施例3】純水 2 g に白金 20重量%担持カーボンブラック (米国 E-TEK 社製) 1.20 g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 1.67 g、ペーフルオロカーボンスルホン酸である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量  $1.19 \text{ meg/g}$  の 5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液 2 g を加え、マグネティックスター (三田村理研株式会社製) にて室温 2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン 0.476、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン 0.476、プロトン導伝材 0.048 である。

【0035】得られたペースト状物及び交換容量  $1.00 \text{ meg/g}$  のペーフルオロカーボンスルホン酸膜である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

【0036】

【実施例4】純水 2 g に白金 20重量%担持カーボンブラック (米国 E-TEK 社製) 1.20 g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 0.71 g、ペーフルオロカーボンスルホン酸である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量  $1.19 \text{ meg/g}$  の 5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液 2 g を加え、マグネティックスター (三田村理研株式会社製) にて室温 2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン 0.654、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン 0.280、プロトン導伝材 0.065 である。

【0037】得られたペースト状物及び交換容量  $1.00 \text{ meg/g}$  のペーフルオロカーボンスルホン酸膜である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

【0038】

【実施例5】純水 2 g に白金 20重量%担持カーボンブラック (米国 E-TEK 社製) 1.20 g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 1.11 g、ペーフルオロカーボンスルホン酸である Aciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量  $1.19 \text{ meg/g}$  の 5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液  $1.0 \text{ g}$  を加え、マグネティックスター (三田村理研株式会社製) にて室温 2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン 0.583、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン 0.388、プロトン導伝材 0.005 である。

【0039】得られたペースト状物及び交換容量  $1.00 \text{ meg/g}$  のペーフルオロカーボンスルホン酸膜であ

るAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

## 【0040】

【実施例6】純水2gに白金20重量%担持カーボンブラック (米国E-TEK社製) 1.20g、パーフルオロカーボンスルホン酸であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量1.19meg/gの5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液1.0gを加え、マグネチックスターラー (三田村理研株式会社製) にて室温2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン0.952、プロトン導伝材0.048である。

【0041】得られたペースト状物及び交換容量1.00meg/gのパーフルオロカーボンスルホン酸膜であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

## 【0042】

【比較例2】純水2gに白金20重量%担持カーボンブラック (米国E-TEK社製) 1.20g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 1.11g、パーフルオロカーボンスルホン酸であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量1.19meg/gの5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液8.0gを加え、マグネチックスターラー (三田村理研株式会社製) にて室温2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン0.483、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン0.322、プロトン導伝材0.194である。

【0043】得られたペースト状物及び交換容量1.00meg/gのパーフルオロカーボンスルホン酸膜であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

## 【0044】

【比較例3】純水2gに白金20重量%担持カーボンブラック (米国E-TEK社製) 1.20g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 1.11g、パーフルオロカーボンスルホン酸であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量1.19meg/gの5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液3.06gを加え、マグネチックスターラー (三田村理研株式会社製) にて室温2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン0.508、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン0.339、プロトン導伝材0.153である。

【0045】得られたペースト状物及び交換容量1.00meg/gのパーフルオロカーボンスルホン酸膜であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標)

を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

## 【0046】

【比較例4】純水2gに白金20重量%担持カーボンブラック (米国E-TEK社製) 1.20g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 2.0g、パーフルオロカーボンスルホン酸であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量1.19meg/gの5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液2.41gを加え、マグネチックスターラー (三田村理研株式会社製) にて室温2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン0.377、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン0.566、プロトン導伝材0.057である。

【0047】得られたペースト状物及び交換容量1.00meg/gのパーフルオロカーボンスルホン酸膜であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。

## 【0048】

【比較例5】純水2gに白金20重量%担持カーボンブラック (米国E-TEK社製) 1.20g、ポリフロンD-2 (ダイキン株式会社製 登録商標) 0.89g、パーフルオロカーボンスルホン酸であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) 交換容量1.19meg/gの5重量%エタノール/水 (50重量対50重量) 溶液2.41gを加え、マグネチックスターラー (三田村理研株式会社製) にて室温2時間攪拌し、均一なペースト状物を得た。混合構成物の重量分率は、カーボン0.551、撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン0.367、プロトン導伝材0.083である。

【0049】得られたペースト状物及び交換容量1.00meg/gのパーフルオロカーボンスルホン酸膜であるAciplex (旭化成工業株式会社製 登録商標) を用いて、実施例2と同じ手段、条件にて接合体を作製した。上記実施例2～実施例6で作製した接合体及び比較例2～比較例5で作成した接合体を用いて、図3に示した単セル評価装置にて出力性能を評価した。酸素ガスと水素ガスを用い、ガス流量はH<sub>2</sub> 200ml/mi<sup>n</sup>、O<sub>2</sub> 400ml/mi<sup>n</sup>、ガス圧力は両ガス共5気圧、加湿器及びセル温度は95°Cである。得られた結果を図4～図7に示した。

## 【0050】

【発明の効果】本発明の燃料電池では、出力性能が大きく向上している。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1の評価結果の電流密度対セル電圧を示すグラフ図である。

【図2】固体高分子電解質型燃料電池の接合体を示す説明図である。

【図3】実施例及び比較例で用いた接合体評価装置を示す説明図である。

【図4】実施例2及び比較例2の評価結果の電流密度対セル電圧を示すグラフ図である。

【図5】実施例3及び実施例4の評価結果の電流密度対セル電圧を示すグラフ図である。

【図6】実施例5及び比較例3の評価結果の電流密度対セル電圧を示すグラフ図である。

【図7】実施例6、比較例4及び比較例5の評価結果の電流密度対セル電圧を示すグラフ図である。

【図8】触媒層の触媒を担持している炭素材料、テトラ

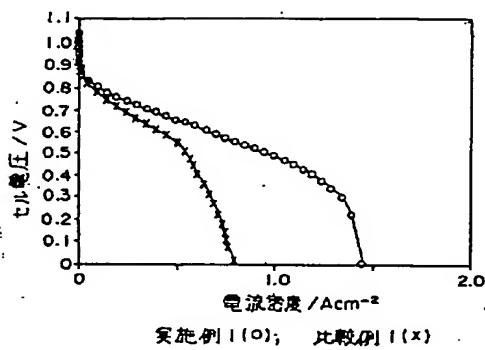
フルオロエチレン、パーフルオロカーボンスルホン酸の重量分率を示す組成図である。

【図9】実施例2と比較例1の触媒層の電子プローブマイクロアナリシスの結果を示す図である。

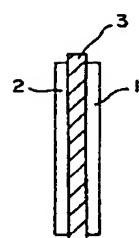
【符号の説明】

- 1 酸素極ガス拡散電極
- 2 水素極ガス拡散電極
- 3 固体高分子電解質膜
- 4 燃料電池セル
- 5 加湿器
- 6 純水

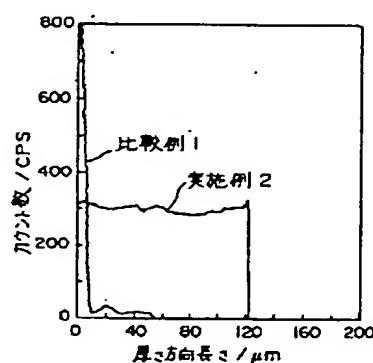
【図1】



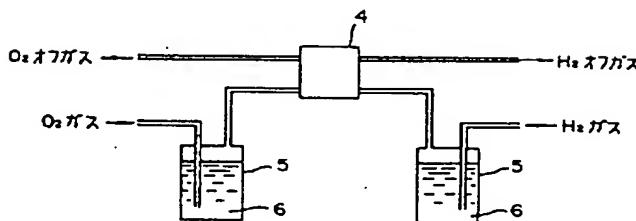
【図2】



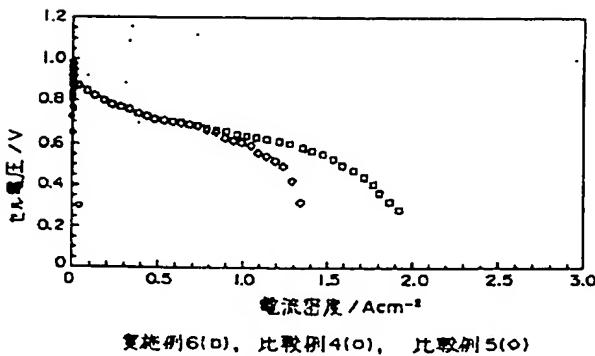
【図9】



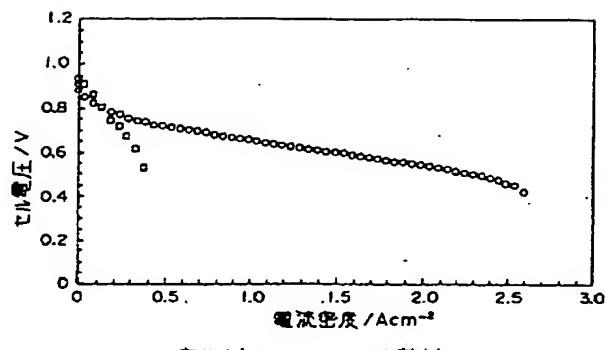
【図3】



【図7】

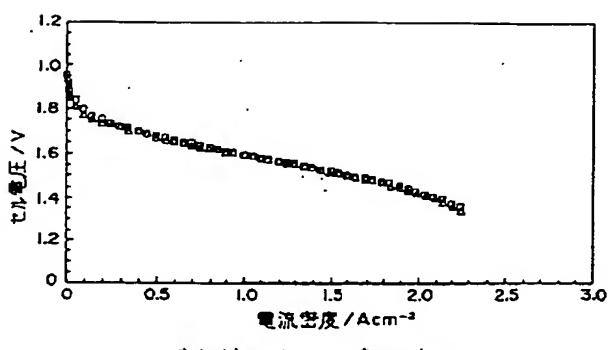


【図4】



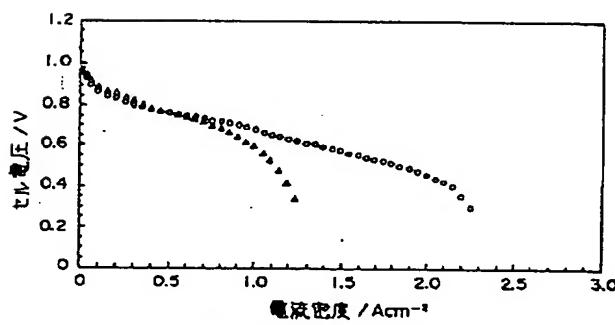
実施例2(○), 比較例2(□)

【図5】



実施例3(○), 実施例4(△)

【図6】



実施例5(○), 比較例3(△)

【図8】

